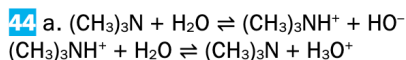


Corrections des exercices du chapitre 12 p 220-232



b. $K_A = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{eq}} c^0}$

c. Sachant que $K_A = 1,4 \times 10^{-10}$, $\text{p}K_A = -\log(K_A) = 9,85$.

À $\text{pH} = 12 > \text{p}K_A$, c'est la forme basique, odorante, qui prédomine donc la solution est malodorante.

d. Pour rendre la solution inodore, il faudrait que ce soit la forme acide qui prédomine : il faut donc faire diminuer le pH de la solution en y ajoutant un acide.

48 a. On a $[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = c$, avec c la concentration totale en indicateur.

Si $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10}$, alors $10[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$

donc $11[\text{In}^-] = c$ et $[\text{In}^-] = \frac{c}{11} = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

et $[\text{HIn}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est atteint à $\text{pH} = 6,4$.

De même, si $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$, alors $10[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$

donc $11[\text{HIn}] = c$ et $[\text{HIn}] = \frac{c}{11} = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

et $[\text{In}^-] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est atteint à $\text{pH} = 7,9$.

La zone de virage de l'indicateur est donc comprise entre $\text{pH} = 6,4$ et $\text{pH} = 7,9$.

b. À l'intersection des deux courbes, il y a autant de forme acide que de forme basique de l'indicateur : $\text{pH} = 7,2$.

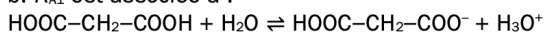
Or $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right) = \text{p}K_A + \log(1) = \text{p}K_A$ lorsqu'il y a autant de forme acide que de forme basique donc $\text{p}K_A = 7,2$.

45 1. a. $\text{p}K_{A1}$ correspond au couple

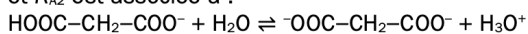
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}/\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ et $\text{p}K_{A2}$ au couple $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-/\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

Une espèce possède un caractère amphotère si elle se comporte comme un acide et une base de Brønsted. C'est le cas de $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

b. K_{A1} est associée à :

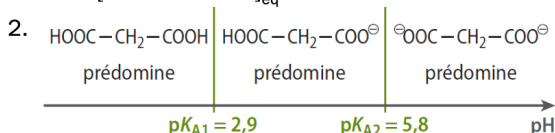


et K_{A2} est associée à :



$K_{A1} = \frac{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}]_{\text{eq}} c^0}$

$K_{A2} = \frac{[\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{eq}} c^0}$



3. a. À $\text{pH} = 4,2$, on a $\text{p}K_{A1} < \text{pH} < \text{p}K_{A2}$ donc c'est la forme amphotère $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ qui prédomine.

b. Si $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^0}\right) = 2,0 < \text{p}K_{A1}$

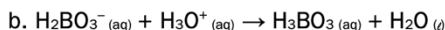
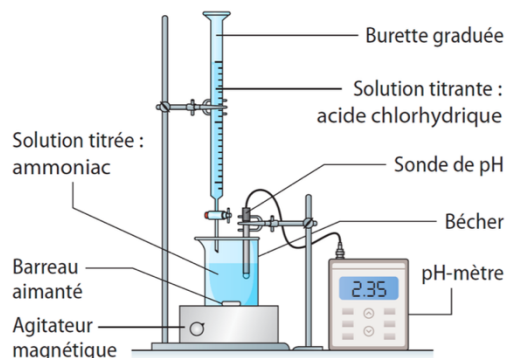
donc c'est $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ qui prédomine.

c. Si $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 9,0 > \text{p}K_{A2}$

donc c'est $\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ qui prédomine.

52 a.



c. D'après la méthode de la dérivée, le volume V_E de solution d'acide chlorhydrique versée à l'équivalence est $V_E = 20,0 \text{ mL}$.

À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici, d'après les nombres stœchiométriques de l'équation à des quantités de matière égales, soit $cV_E = c_1V_1$

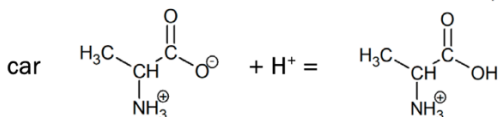
donc $c_1 = \frac{cV_E}{V_1} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

d. Pour un titrage colorimétrique, l'indicateur coloré choisi doit avoir sa zone de virage qui inclut le pH à l'équivalence, donc ici, le rouge de méthyle dont la zone de virage est comprise entre $\text{pH} = 4,8$ et $6,0$ peut être utilisé.

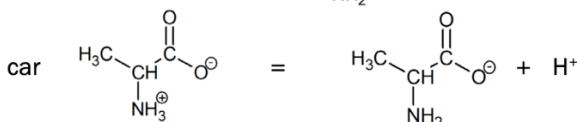
e. Les concentrations des formes acide et basique du couple à la demi-équivalence sont égales : il reste la moitié de la forme basique qui n'a pas encore été consommée et on a formé autant de forme acide que d'ions oxonium consommés, ce qui correspond donc à la moitié de la quantité de base à titrer.

Par conséquent, le pH de la solution à la demi-équivalence est égal au $\text{p}K_A$ du couple de l'ammoniac : pour $V = 10,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 9,2 = \text{p}K_A$.

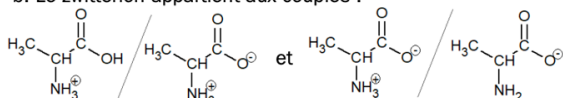
46 a. L'acide conjugué de l'alanine est $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{COOH}$



Sa base conjuguée est $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$

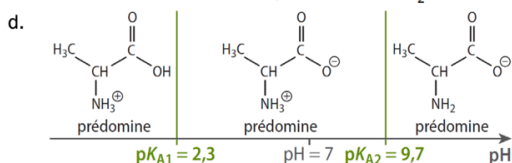
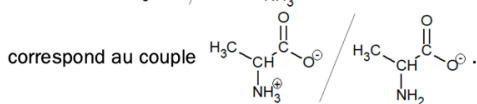
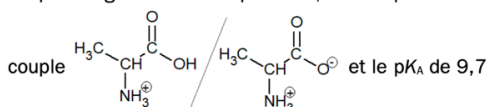


b. Le zwitterion appartient aux couples :



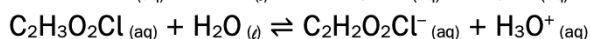
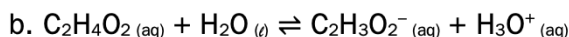
Une telle espèce qui se comporte comme un acide et une base de Brønsted est amphotère.

c. Plus le pK_A est petit, plus la force de l'acide du couple est grande donc le pK_A de 2,3 correspond au



Le zwitterion est donc bien la forme prédominante à $pH = 7$ ($pK_{A1} = 2,3 < pH < pK_{A2} = 9,7$).

41 a. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-pH} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 Pour l'acide chlorhydrique, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c_1$: c'est donc un acide fort.



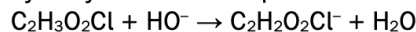
50 Soit n la quantité de matière, m la masse et M la masse molaire de l'acide chloroacétique :

$$n = \frac{m}{M} = 0,10 \text{ mol}$$

Soit n' la quantité de matière, c' la concentration et V' le volume de la solution d'ions hydroxyde :

$$n' = c'V' = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

L'acide monochloroacétique réagit avec les ions hydroxyde suivant l'équation :



Par conséquent, si V est le volume de la solution, la concentration finale de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ est :

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{n - n'}{V} = 0,88 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et la concentration}$$

$$\text{finale de } \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^- \text{ est } [\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n'}{V} = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

$$\text{Or } pH = pK_A + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}}}\right)$$

$$pH = -\log(K_A) + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}}}\right) = 2,0$$

donc le pH de la solution tampon ainsi préparée est bien celui annoncé par l'ANSM.

c.		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq})$	...de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$	...de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
0	...apportée à l'état initial	c_2V	solvant	0	0
$x_{\text{éq}2}$	...présente à l'état final	$c_2V - x_{\text{éq}2}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}2}$	$0 + x_{\text{éq}2}$
$x_{\text{max}2}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_2V - x_{\text{max}2} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}2} = c_2V$	$0 + x_{\text{max}2} = c_2V$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = \frac{c_2V - x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{aq})$	...de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	...de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-(\text{aq})$	...de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
0	...apportée à l'état initial	c_3V	solvant	0	0
$x_{\text{éq}3}$	...présente à l'état final	$c_3V - x_{\text{éq}3}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}3}$	$0 + x_{\text{éq}3}$
$x_{\text{max}3}$	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_3V - x_{\text{max}3} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}3} = c_3V$	$0 + x_{\text{max}3} = c_3V$

$$[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{c_3V - x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

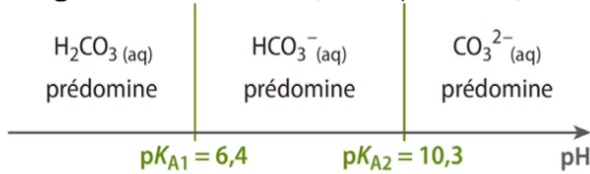
$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{d. } \tau_{t2} = \frac{x_{\text{éq}2}}{x_{\text{max}2}} = \frac{c^0 10^{-pH}}{c_2} = 0,8 \%$$

$$\tau_{t3} = \frac{x_{\text{éq}3}}{x_{\text{max}3}} = \frac{c^0 10^{-pH}}{c_3} = 40 \%$$

Plus le taux d'avancement final est grand, plus la force de l'acide est grande. Par ordre croissant de force d'acide, on a donc l'acide éthanoïque puis l'acide chloroéthanoïque et enfin, l'acide chlorhydrique.

58 1.1. À l'intersection de deux courbes du diagramme de distribution, les concentrations des espèces conjuguées représentées sont égales, si bien que le pH est alors égal au pK_A du couple. Par conséquent, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de H_2CO_3 et HCO_3^- , la valeur du pH est égale à pK_{A1} : $pK_{A1} = 6,4$. De même, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de HCO_3^- et CO_3^{2-} , on lit $pK_{A2} = 10,3$.

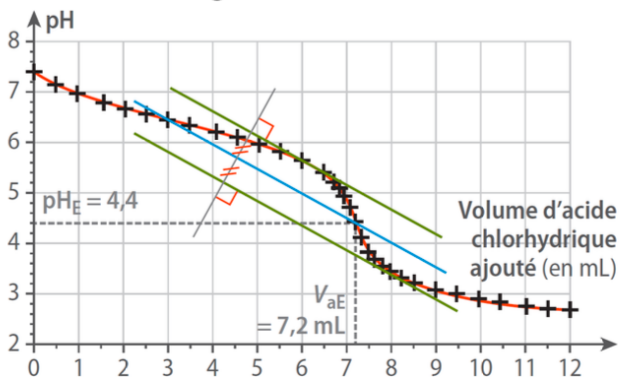


1.3. Le pH d'une eau vaut 7,4. Lorsqu'on y introduit du dioxyde de carbone, celui-ci, en se dissolvant, H_2CO_3 . Cet acide réagit avec l'eau suivant l'équation : $H_2CO_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$. Il y a donc formation d'ions oxonium : le pH diminue. À pH = 7,4 ($pK_{A1} = 6,4 < pH < pK_{A2} = 10,3$), sa forme prédominante est donc HCO_3^- .

2.1. $HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O$

2.2. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici à des quantités de matière égales puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux : $[HCO_3^-]V = c_a V_{aE}$ si V_{aE} est le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

Ce volume est déterminé graphiquement par la méthode des tangentes :



donc $[HCO_3^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3. $pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right)$ donc :

$[H_2CO_3] = [HCO_3^-] \times 10^{(pK_{A1}-pH)} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.4. $C_m = [H_2CO_3]M = 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

2.5. À pH = 7,4 et $C_m = 22 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, les conditions pour les plantes et les poissons sont optimales d'après le tableau fourni. En effet, à ce pH, les concentrations en masse optimales sont comprises entre 11 et 23 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

59 1.1. Un acide de Brønsted est une espèce susceptible de céder un ion hydrogène H^+ . L'acide citrique est qualifié de « triacide » car il est susceptible de libérer successivement trois ions hydrogène.

1.2. Si l'acide citrique est noté H_3A , les couples de l'acide citrique peuvent être notés H_3A/H_2A^- (d/a) ; H_2A^-/HA^{2-} (a/c) ; HA^{2-}/A^{3-} (c/b). Aux pH les plus acides, c'est l'acide citrique **d** qui prédomine, puis sa base conjuguée **a**, etc.

La courbe ① correspond donc à la forme **d**, la courbe ② à la forme **a**, la courbe ③ à la forme **c** et la courbe ④ à la forme **b**.

1.3. À pH = 3,2, les courbes ① et ② se coupent, ce qui signifie que les concentrations des formes représentées, **d** et **a**, sont identiques. Par conséquent, le pH est alors égal au pK_A de ce couple : $pK_{A1} = 3,2$.

1.4. À pH = 2,5, le diagramme de distribution montre que seules les formes **d** et **a** sont présentes en quantité non négligeable. Il y a alors 80 % de la forme **d** et 20 % de la forme **a**.

Soit c la concentration en acide citrique apporté : $c = [H_3A]_{\text{éq}} + [H_2A^-]_{\text{éq}}$

$$pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[H_2A^-]_{\text{éq}}}{[H_3A]_{\text{éq}}}\right) \text{ donc } \frac{[H_2A^-]_{\text{éq}}}{[H_3A]_{\text{éq}}} = 10^{pH-pK_{A1}}$$

$$\text{donc } c = [H_3A]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[H_2A^-]_{\text{éq}}}{[H_3A]_{\text{éq}}}\right) = [H_3A]_{\text{éq}} (1 + 10^{pH-pK_{A1}})$$

$$\text{donc } [H_3A]_{\text{éq}} = \frac{c}{1 + 10^{pH-pK_{A1}}} = 13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[H_2A^-]_{\text{éq}} = [H_3A]_{\text{éq}} 10^{pH-pK_{A1}} = \frac{c 10^{pH-pK_{A1}}}{1 + 10^{pH-pK_{A1}}} = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2.1. D'après la méthode de la dérivée, $V_E = 16,4 \text{ mL}$ pour un pH de 8,4.

2.2. L'indicateur coloré que l'on pourrait utiliser pour réaliser ce titrage doit avoir sa zone de virage qui inclut le pH à l'équivalence. Il pourrait donc s'agir de la phénolphthaléine. L'équivalence serait donc détectée par le virage au rose pâle de la solution, initialement incolore.

2.3. Calculons la quantité de matière n_a d'acide citrique de la solution titrée. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions

stœchiométriques, ce qui correspond ici à $\frac{n_a}{1} = \frac{cV_E}{3}$

si n_a est la quantité de matière d'acide citrique titré. Cela correspond à une masse $m_1 = n_a M_1 = \frac{cV_E M_1}{3}$

si l'acide citrique est anhydre et $m_2 = n_a M_2 = \frac{cV_E M_2}{3}$ s'il est hydraté.

$m_1 = 0,051 \text{ g}$ et $m_2 = 0,056 \text{ g}$. Comme $m_2 > m_1$, ce n'est pas possible que l'acide citrique soit hydraté. Pour estimer la pureté de l'acide citrique, on calcule le pourcentage massique de l'acide citrique dans le détartrant, soit le quotient de la masse d'acide citrique anhydre m_1 sur la masse de détartrant m : $\frac{m_1}{m} = 96 \%$. Le détartrant est de l'acide tartrique quasiment pur.